

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-130017

(43)Date of publication of application : 21.05.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

C30B 29/22

H01M 8/12

(21)Application number : 06-266522

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 31.10.1994

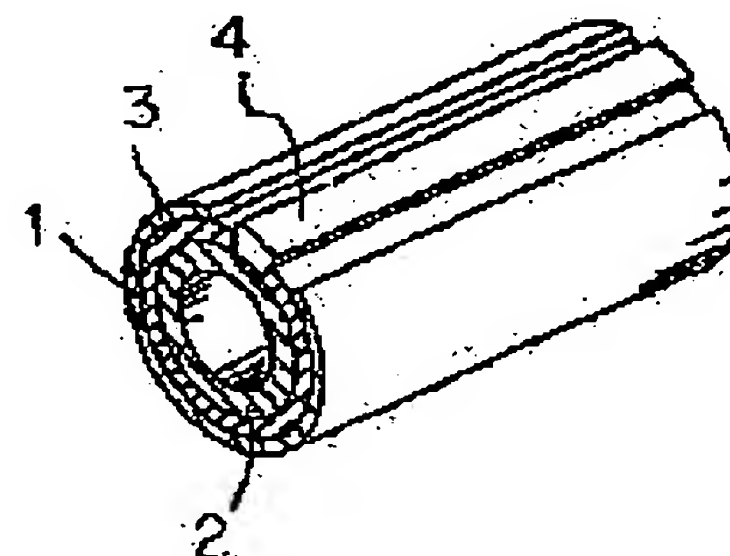
(72)Inventor : KIMURA TETSUYA
AKIYAMA MASAHIRO
YAMASHITA SHOJI
NISHIHARA MASAHIRO
TOMISAKO MASAHIRO

(54) CELL OF FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a cell for a fuel cell having an air electrode with high mechanical strength in spite of having suitable open pores, and low specific resistance between the air electrode and a solid electrolyte.

CONSTITUTION: An air electrode 2 is arranged on one side of a solid electrolyte 1 and a fuel electrode 3 is arranged on the other side. The air electrode is made of a porous ceramic sinter having LaMnO_3 base perovskite composite oxide crystal as the skeleton. The ratio of pores having a pore diameter of $4.0\mu\text{m}$ or less of pores contained in the sinter to the total pore volume is specified to 70% or more. The surface roughness (Ra) of the sinter is $0.05\text{--}8.8\mu\text{m}$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3346663

[Date of registration] 06.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-130017

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86	T			
C 3 0 B 29/22	Z	7202-4G		
H 0 1 M 8/12		9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-266522	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22
(22) 出願日	平成6年(1994)10月31日	(72) 発明者	木村 哲也 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	秋山 雅英 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	山下 祥二 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

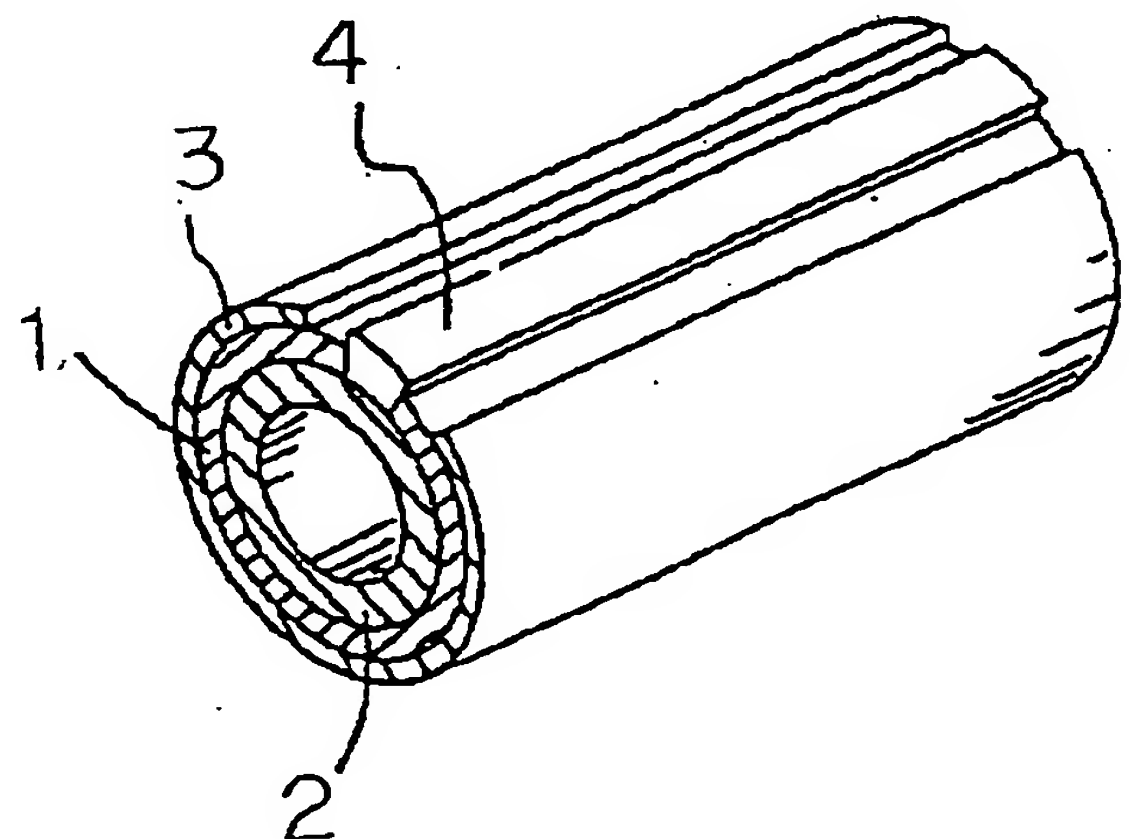
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池セル

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池セルにおける空気極が適度の開気孔を有しながらも高い機械的強度を有するとともに、固体電解質との間の比抵抗の小さい空気極を具備する燃料電池セルを提供する。

【構成】 固体電解質1の片面に空気極2を、他方の面に燃料極3を形成してなる燃料電池セルにおいて、空気極がLaMnO₃系ペロブスカイト型複合酸化物結晶を骨格とする多孔質セラミック焼結体からなり、その焼結体中に含まれる気孔のうち、直径が4.0μm以下の細孔の全細孔体積に占める割合を70%以上とし、且つ焼結体の表面粗さ(Ra)が0.05~8.8μmであることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】固体電解質の片面に空気極を、他方の面に燃料極を形成してなる燃料電池セルにおいて、前記空気極が LaMnO_3 系ペロブスカイト型複合酸化物結晶を骨格とする多孔質セラミック焼結体からなり、該焼結体中に含まれる気孔のうち、直径が $4.0\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の全細孔体積に占める割合を 70% 以上とし、且つ焼結体の表面粗さ (R_a) が $0.05\sim 8.8\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする燃料電池セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、円筒型の固体電解質型燃料電池セルの空気極に用いられる多孔質セラミック焼結体に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来より、燃料電池セルのうち、固体電解質型燃料電池セルは、りん酸型燃料電池セルや熔融塩電解質型燃料電池セルに比較して発電効率が高いことから積極的にその実用化が進められている。この固体電解質型燃料電池セルとしては、例えば円筒型燃料電池セルは、図 1 に示すように、 Y_2O_3 や CaO などにより安定化された ZrO_2 からなる固体電解質 1 の片面に LaMnO_3 系材料からなる空気極 2、他方の面に $\text{Ni}-\text{ZrO}_2$ などからなる燃料極 3 を形成し、空気極 2 側に空気（酸素）、燃料極 3 側に水素などの燃料ガスを流することにより発電が行われる。また、この単セルはインターコネクタ（集電部材）4 により接続されることにより発生電力が集電される。

【0003】上記燃料電池セルにおける空気極は、ガス透過性に優れるとともに高い電気伝導度を有することが要求されることから、 La の一部を Ca や Sr で置換した多孔質の LaMnO_3 系ペロブスカイト型複合酸化物により構成されている。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】空気極のガス透過性を大きくするには、開気孔率が 25% 以上の多孔質により構成することが必要となるが、開気孔率が大きくなるほど空気極自体の強度は低下する傾向にある。また、図 1 に示されるように、空気極の中には、それ自体固体電解質や燃料極を支持するための支持管として用いるのが主流になりつつあるため、開気孔率を大きくすると固体電解質の膜付け時や製造過程での取扱いにおいて破損しやすいという欠点があった。

【0005】そのために、燃料電池の製造において歩留りが低下したり、燃料電池の長期使用においての信頼性を低下させる大きな原因になっていた。

【0006】また、 LaMnO_3 系材料からなる空気極は、高い電気伝導度を有することが必要であり、 LaMnO_3 に対して Ca や Sr で La の一部を置換することにより電気伝導度を高めることも行われているものの、

従来の燃料電池では、固体電解質と空気極との間の比抵抗が小さいという欠点があった。

【0007】従って、本発明は、燃料電池セルにおける空気極が適度の開気孔を有しながらも高い機械的強度を有するとともに、固体電解質との間の比抵抗の小さい空気極を具備する燃料電池セルを提供することを目的とするものである。

【0008】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、上記目的に対して特に、 LaMnO_3 系結晶を主結晶とする焼結体に対して、ガス透過性、強度および固体電解質との間の比について検討した結果、空気極を構成する焼結体の細孔の大きさおよび焼結体表面の表面粗さが空気極の機械的強度とガス透過性、および比抵抗に大きく寄与することを見だしさらに検討を重ねた結果、焼結体中に含まれる細孔において、直径 $4\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の全細孔体積に占める割合が 70% 以上、固体電解質と接触する表面の表面粗さ (R_a) が $0.05\sim 8.8\ \mu\text{m}$ の多孔質焼結体により空気極を構成することにより最も優れた特性を有することを見出したものである。

【0009】以下、本発明を詳述する。本発明における燃料電池セルにおける空気極は、金属元素として少なくとも La と Mn を含む酸化物焼結体であって、結晶相としては LaMnO_3 系ペロブスカイト型酸化物結晶を主として構成される。この LaMnO_3 系結晶としては、その La の $10\sim 50$ 原子%を Ca により、あるいは La の $10\sim 50$ 原子%を Sr で置換したもの、さらには、上記 Ca あるいは Sr による La の置換に加え、 La の一部を周期律表第 3 a 族元素で $0.1\sim 50$ 原子%の割合で置換したものが特に望ましい。これは、上記 La の置換により LaMnO_3 系材料の電気伝導度が向上するためである。

【0010】また、本発明における空気極は、3次元網状構造を有する多孔質セラミック焼結体からなるもので、前記 LaMnO_3 系ペロブスカイト型酸化物結晶は、この多孔質焼結体の骨格を形成する

本発明における空気極によれば、焼結体中に含まれる細孔において、直径 $4\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の全細孔体積に占める割合が 70% 以上であることが重要である。

【0011】この細孔は、焼結体のガス透過性と強度を決定する要因であり、直径 $4\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の全細孔体積に占める割合が 70% を下回ると、直径 $4\ \mu\text{m}$ より大きい細孔数が増加することから所望の強度が得られない。特に直径 $4\ \mu\text{m}$ 以下の細孔は 90% 以上であることが望ましい。この細孔の分布は、例えば水銀圧入法により容易に測定することができる。

【0012】また、本発明における空気極は、固体電解質と接触する表面の表面粗さ (R_a) が $0.05\sim 8.8\ \mu\text{m}$ であることが重要である。この表面粗さは、強度および固体電解質間の比抵抗を決定する要因であり、こ

の表面粗さが $0.05\mu\text{m}$ より小さいと、固体電解質との接触面積が小さくなるため、比抵抗が大きくなり、 $8.8\mu\text{m}$ を越えると強度が低下してしまう。この表面粗さの測定においては、焼結体自体に気孔が存在することから本質的な表面粗さの測定は難しい。従って、本発明における表面粗さは、JIS B 0601に基づく測定による実測値より規定したものである。特に、表面粗さは $0.6\sim 5.0\mu\text{m}$ が望ましい。

【0013】さらに、本発明における空気極は、細孔が上記分布を有することに関連して、開気孔率は $20\sim 40\%$ であることが望ましい。この開気孔率はアルキメデス法により測定されるものである。

【0014】本発明における空気極を構成する多孔質焼結体を作製するには、例えば、出発原料として La_2O_3 、 MnO_2 などの酸化物粉末に加え、 Ca 、 Sr などの酸化物や炭酸塩、硝酸塩などの化合物を用いて、これらを前述したような組成に調合した後、これを $900\sim 1500^\circ\text{C}$ の温度にて固相反応させペロブスカイト型固溶体し、これを粉砕して平均粒径が $0.5\sim 20\mu\text{m}$ の粉末を作製する。そしてこれを用いて所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、押出し成形、ドクターブレード成形などにより所定の形状に成形する。

【0015】その後、この成形体を $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ 、特に $1450\sim 1650^\circ\text{C}$ の大気などの酸化性雰囲気中で焼成する。焼成にあたっては、前述したように適度の細孔および開気孔率を有するように緻密化するに十分な時間よりも短い時間で焼成を終了する。

【0016】また、焼結体中の細孔分布を調整する他の方法として、 LaMnO_3 系固溶体粉末に対して、適当な平均粒径を有する細孔形成用の低密度ポリエチレンなどの樹脂粉末を添加混合した後上記と同様に成形、焼成すればよい。

【0017】また、焼成後の焼結体表面に対して、研磨加工することによりその表面粗さを $0.05\sim 8.8\mu\text{m}$ の範囲に調整すればよい。

【0018】

【作用】本発明の燃料電池セルによれば、空気極を構成する LaMnO_3 系ペロブスカイト型酸化物からなる多孔質セラミック焼結体において、細孔分布および固体電解質と直接接触する焼結体表面の表面粗さを前述した特定の範囲に限定することにより、適度のガス透過性を維持しながらも、高い強度を有するために、固体電解質の膜付け時や製造過程での取扱い時においても破損しにくく、セル製造時の歩留りを向上することができ、燃料電

池の長期使用における信頼性を高めることができる。しかも、固体電解質と空気極との間の比抵抗が低いためにセルとしての発電効率を高めることができる。

【0019】

【実施例】原料粉末として、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 CaCO_3 、 MnO の各粉末を用いて、 $\text{La}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ の組成となるように秤量混合した後、 1500°C で3時間熱処理して固溶体化処理した後に粉砕処理後、メッシュパスにより粉末を得た。なお、固溶体の生成はX線回折測定によりペロブスカイト型結晶であることを確認した。

【0020】この粉末に対して成形用バインダー、純水を添加するとともに、直径が $7\sim 12\mu\text{m}$ の低密度ポリエチレンからなるポア剤を粉末量の20体積%の割合で混合した。そして、この混合粉末を押出成形により外径 22mm 、内径 20mm 、長さ 1000mm のパイプ状成形体を作製した。その後、このパイプ状成形体を大気中で 1450°C の温度で3時間焼成した。得られたパイプ状焼結体から約 20mm の長さにカットし、実験用サンプルとした。

【0021】実験は、初めにアルキメデス法により開気孔率を測定するとともに、水銀圧入型ポロシメータを用いて細孔構造の解析を行い焼結体中の細孔の分布を調べ、全細孔体積に対する直径 $4\mu\text{m}$ 以下の細孔の体積比率を求めた。さらに、サンプルに対してオートグラフを用いてパイプの側面より荷重を印加しサンプルが破壊した時の荷重を読み取り、その値から圧環強度を求めた。

【0022】また表面粗さについては、サンプルをそれぞれ $\#200\sim\#1500$ のサンドペーパーと、 $\#4000$ のダイヤモンドペーストを用いてサンプルの外表面を研磨し、その後、表面粗さJIS B 0601に基づき、万能表面形状測定器を用いて表面粗さ(Ra)を測定した。その時の測定条件としては、触針を $2\mu\text{mR}$ のダイヤモンドとし、カットオフ値 0.8mm 、測定長さ 2.5mm とした。

【0023】さらに、それぞれのサンプルに対して Y_2O_3 を10モル%含有する ZrO_2 をテープ成形を行い、このテープを $70\mu\text{m}$ の厚みで接着した後、空气中、 1000°C の温度で固体電解質と空気極間の比抵抗を測定した。

【0024】上記の測定結果は、いずれも表1に示した。

【0025】

【表1】

試料 No.	ポア剤 平均粒径 (μm)	開気孔 率 (%)	4 μm 以下 細孔の体積 比率 (%)	表面粗さ R_a (μm)	圧環強度 (Kg/mm^2)	比抵抗 ($\Omega\text{-cm}$)
* 1	12	37	50	0.60	0.91	0.008
* 2	10	35	66	0.65	1.75	0.007
3	8	32	70	0.70	3.25	0.007
4	6	30	85	0.55	4.50	0.008
5	5	27	96	0.60	4.75	0.006
* 6	7	30	95	0.02	4.80	0.020
7	7	31	97	0.05	4.70	0.013
8	7	26	96	0.60	4.81	0.007
9	7	31	92	1.80	4.77	0.006
10	7	27	94	2.20	4.40	0.006
11	7	28	95	3.50	4.10	0.005
12	7	29	96	5.00	4.06	0.006
13	7	30	97	7.20	3.70	0.005
14	7	30	96	8.00	3.30	0.007
15	7	29	98	8.80	3.00	0.008
* 16	7	28	99	9.21	1.96	0.006
* 17	7	31	96	10.06	0.80	0.007

* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0026】表1の結果から明らかなように、直径4 μm 以下の細孔の全細孔体積に占める割合が、70%未満の試料No. 1、2は実用に耐えうる強度を有しなかった。また表面粗さが0.05 μm より小さい試料No. 6では固体電解質間との比抵抗は大きいものであった。表面粗さが8.8 μm を越える試料No. 16、17では強度が低いものであった。

【0027】これらの比較例に対して、本発明の試料はいずれも圧環強度3 kg/mm^2 以上の高い強度を有するとともに、比抵抗0.013 $\Omega\text{-cm}$ 以下の低い抵抗を有するものであった。

【0028】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の燃料電池セルによれば、高いガス透過性を有しつつ、高い機械的強

度を有するとともに、固体電解質との間の比抵抗が小さいことから、固体電解質の膜付け時や製造過程での取扱い時においても破損しにくく、セル製造時の歩留りを向上することができ、燃料電池の長期使用における信頼性を高めることができ、しかもセルとしての発電効率を高めることができる。

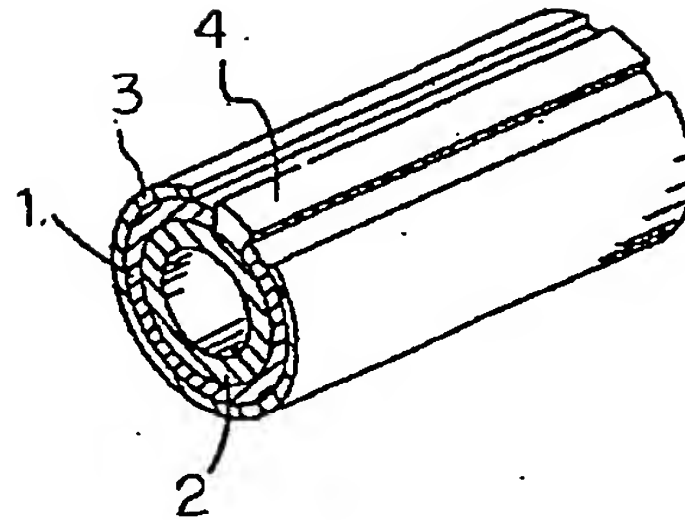
【図面の簡単な説明】

【図1】円筒型燃料電池セルの構造を説明するための図である。

【符号の説明】

- 1 固体電解質
- 2 空気極
- 3 燃料極
- 4 インターコネクタ

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 西原 雅人
鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株
式会社総合研究所内

(72)発明者 富迫 正浩
鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株
式会社総合研究所内